

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/10917 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 36/04, 279/02, C08C 19/44, C08F 4/48, 4/52
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07451
- (22) Internationales Anmeldedatum:
1. August 2000 (01.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 36 566.0 4. August 1999 (04.08.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): JÜNGLING, Stephan [DE/DE]; Augartenstrasse 79, D-68165 Mannheim (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). WARZELHAN, Volker [DE/SG]; 58 Taman Nakhoda, Singapore 257772 (SG).
- (74) Anwalt: ISENBRÜCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SOLUTION OF DIENE POLYMERS IN VINYL AROMATIC COMPOUNDS AND METHOD FOR PRODUCING RESISTANT VINYL AROMATIC POLYMERS BY POLYMERIZING THE SAME SOLUTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINER LÖSUNG VON DIENPOLYMERISATEN IN VINYLAROMATISCHEN VERBINDUNGEN SOWIE ZUM HERSTELLEN VON SCHLAGZÄHEN VINYLAROMATISCHEN POLYMEREN DURCH POLYMERISATION DIESER LÖSUNG

(57) Abstract: Disclosed is a method for the production of a solution of high molecular polymers of conjugated dienes in a vinyl aromatic hydrocarbon by anionic polymerisation of said diene in the presence of an alkyl lithium catalyst. The invention also relates to a method for the production of resistant polymers of vinyl aromatic compounds. The process consists of initially polymerizing the diene in an aromatic solution consisting of a hydrocarbon which is devoid of any ethylene double bonds, until a molar mass of less than 10^5 is obtained. Thereafter, trialkyl aluminium with a higher molar mass than the alkyl lithium is added. The solution thus obtained is then diluted with a vinyl aromatic compound; thereafter, the polydiene is coupled to a polyepoxide or an alkyl(meth)acrylate to form a higher molecular polymer. The resulting solution is further treated to form a resistant polymer of a vinyl aromatic hydrocarbon, whereby the solution produced according to the above-mentioned process is polymerised in a known manner per se, optionally after further amounts of a vinyl aromatic compound are added.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zum Herstellen einer Lösung von hochmolekularen Polymerisaten konjugierter Diene in einem vinylaromatischen Kohlenwasserstoff durch anionisches Polymerisieren des Diens in Gegenwart eines Alkylolithiums als Katalysator, sowie ein Verfahren zum Herstellen von schlagzäh Polymerisaten vinylaromatischer Verbindungen beschrieben. Das Verfahren besteht darin, daß man zuerst das Dien in Lösung in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, der frei von ethylenischen Doppelbindungen ist, bis zu einem Molgewicht unterhalb etwa 10^5 polymerisiert, dann ein Trialkylaluminium in molarem Überschuß gegenüber dem Alkylolithium zusetzt, die erhaltene Lösung mit der vinylaromatischen Verbindung verdünnt und dann das Polydien mit einem Polyepoxid oder einem Alkyl(meth)acrylat zu einem hochmolekularen Polymeren koppelt. Die so erhaltene Lösung wird weiter zu einem schlagzäh Polymerisat eines vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs verarbeitet, in dem man die wie beschrieben hergestellte Lösung gegebenenfalls nach Zusetzen von weiteren Mengen einer vinylaromatischen Verbindung, in an sich bekannter Weise polymerisiert.

WO 01/10917 A1

- 1 -

**Verfahren zum Herstellen einer Lösung von Dienpolymerisaten in
vinylaromatischen Verbindungen sowie zum Herstellen von schlagzähen
5 vinylaromatischen Polymeren durch Polymerisation dieser Lösung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Lösung von
Polymerisaten konjugierter Diene in vinylaromatischen Verbindungen,
10 insbesondere Styrol oder substituierten Styrolen, sowie zum Herstellen von
schlagzähen Polymeren vinylaromatischer Verbindungen, insbesondere von
schlagzähem Polystyrol, durch Polymerisation dieser Lösung.

Es ist bekannt, schlagzähes Polystyrol (HIPS) durch katalytische Polymerisation
15 einer Lösung herzustellen, die polymerisierte konjugierte Diene in Styrol oder
substituierten Styrolen enthält.

In der DE-A 1770 392 wird die radikalische Polymerisation einer Lösung von 1
bis 14 Gew.-% eines kautschukartigen Polymerisats in einer vinylaromatischen
20 polymerisierbaren Verbindung in mehreren Stufen bis zu einem Feststoffgehalt
von mehr als 60 Gew.-% beschrieben. Dabei wird schließlich eine feste
Dispersion von Kautschukteilchen in einer Polystyrol-Grundmasse erhalten.
Dabei wird auch der Kautschuk in unterschiedlichem Maße durch
Polystyrolketten gepfropft.

- 2 -

Die bei der Polymerisation eingesetzte Lösung wird durch Auflösen des kautschukartigen Dienpolymerisats in dem vinylaromatischen Monomeren erhalten. Diese Arbeitsweise ist umständlich, da sie zunächst die Herstellung des Dienpolymerisats, dessen Aufarbeitung und Isolierung und nachfolgend die
5 Auflöserung in dem vinylaromatischen Monomeren erfordert. Eine Herstellung des schlagzähen vinylaromatischen Polymeren durch Polymerisation aus den Monomeren in einem Zug wäre wünschenswert.

In der EP-A 59231 wird die anionische Polymerisation von Butadien in Styrol als
10 Lösemittel in Gegenwart von Alkylolithium als Katalysator beschrieben, wobei ein Styrol-Butadien-Kautschuk mit niedrigem Styrolgehalt erhalten wird. Nach Abbruch der Polymerisation wird das restliche monomere Butadien abgetrennt und das Styrol, gegebenenfalls nach Zusatz von weiteren Mengen dieses Monomeren, copolymerisiert, wobei schlagzähes Polystyrol erhalten wird.
15 Bedingt durch die Relation der Copolymerisationsparameter von Butadien und Styrol in diesem System und die hohe Styrolkonzentration wird bereits bei einem Umsatz von 30% des Butadiens ein beträchtlicher Anteil an Styrol in das Polymere eingebaut, was eine unerwünschte Erhöhung der Glasstemperatur der Kautschukphase in dem fertigen Produkt zur Folge hat. Die Reaktion kann zwar
20 vor dem vollständigen Umsatz des Butadiens abgebrochen werden, dann muß aber das entstandene Polybutadien durch Fällung gereinigt oder aber das Lösemittel muß zusammen mit anderen flüchtigen Stoffen, insbesondere monomerem Butadien, abdestilliert werden.

25 In der WO 98/07765 wird die anionische Polymerisation oder Copolymerisation von Butadien in styrolischer Lösung in Gegenwart von gemischten Alkalimetallalkyl enthaltenden Katalysatoren beschrieben. Auch hier wird ein Copolymeres mit hohem Styrolgehalt erhalten.

- 3 -

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zum Herstellen einer Lösung von hochmolekularen Polymerisaten konjugierter Diene in einem vinylaromatischen Kohlenwasserstoff vorzuschlagen, die ohne aufwendige Isolierungs- oder Trennmaßnahmen zur Herstellung von schlagzähem Polymerisaten des
5 vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs eingesetzt werden kann, die praktisch kein monomeres Dien und eine Polydienphase mit niedrigem Gehalt an Einheiten polymerisierter vinylaromatischer Verbindungen enthält.

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zum Herstellen einer Lösung von
10 hochmolekularen Polymerisaten konjugierter Diene in einem vinylaromatischen Kohlenwasserstoff durch anionisches Polymerisieren des Diens in Gegenwart eines Alkylolithiums als Katalysator.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst das
15 Dien in Lösung in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, der frei von ethylenischen Doppelbindungen ist, bis zu einem Molgewicht M_w unterhalb etwa 10^5 polymerisiert, dann ein Trialkylaluminium in molarem Überschuß gegenüber dem Alkylolithium zusetzt, die erhaltene Lösung mit der vinylaromatischen Verbindung verdünnt und dann das Polydien mit einem Polyepoxid oder einem
20 Alkyl(meth)acrylat zu einem hochmolekularen Polymeren koppelt.

Erfindungsgemäß wird ferner ein Verfahren zum Herstellen von schlagzähem Polymerisaten vinylaromatischer Verbindungen, insbesondere von schlagzähem Polystyrol, vorgeschlagen, das darin besteht, daß man eine nach dem vorstehend
25 beschriebenen Verfahren erhaltene Lösung, gegebenenfalls nach Zusetzen weiterer Mengen vinylaromatischer Verbindung, in an sich bekannter Weise polymerisiert.

- 4 -

Bei der erfindungsgemäßen anionischen Dienpolymerisation wird ein lebendes Polymeres gebildet, d. h. ein Polymeres, dessen Kettenbildung durch Verbrauch des Monomeren endet und nicht durch eine Abbruch- bzw. Deaktivierungsreaktion. Das bedeutet, daß die Polymerisation bei Zugabe weiterer
5 Mengen an Monomerem am Kettenende fortgesetzt wird.

Die erfindungsgemäße Polymerisation von konjugiertem Dien erfolgt in Lösung in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, zum Beispiel in Toluol, Xylol oder Ethylbenzol. Die Menge an Lösemittel sollte so bemessen sein, daß die Viskosität
10 der entstehenden Polydienlösung niedrig genug bleibt, um eine gute Durchmischung der Reaktionslösung zu gewährleisten. Andererseits sollte die Menge an inertem Lösemittel möglichst klein gehalten werden, um den Energieaufwand für dessen Abtrennung aus dem Endprodukt gering zu halten oder die Abtrennung sogar ganz zu vermeiden. Im allgemeinen wird die Menge so
15 bemessen, daß eine 20-40%ige, vorzugsweise 25-35%ige Polydienlösung erhalten wird.

Als konjugierte Diene werden solche mit 4-7 Kohlenstoffatomen, wie Butadien, Isopren, 2,3-Dimethyl-butadien, 1,3-Pentadien und 1,3-Hexadien, insbesondere
20 Butadien und Isopren, bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, bei der ersten Stufe der Dienpolymerisation durch geeignete Dosierung des Katalysators, ein Polymeres mit nicht zu hohem Molekulargewicht, etwa im Bereich unterhalb 10^5 ,
25 vorzugsweise von 10^4 bis 10^5 , zu erhalten, dessen Lösung eine verhältnismäßig niedrige Viskosität hat, da diese exponentiell von dem Molekulargewicht des gelösten Stoffs abhängt. Mit besonderem Vorteil kann bei dieser ersten Polymerisationsstufe ein Gemisch aus Alkylolithium und Trialkylaluminium als

- 5 -

Katalysator eingesetzt werden, wobei die molare Menge des Trialkylaluminiums kleiner ist als die des Alkylolithiums, berechnet als mol Al/mol Li. Sie beträgt vorzugsweise 0,1-0,9:1. Das Trialkylaluminium wirkt als Retarder, der die katalytische Aktivität des Alkylolithiums dämpft, jedoch die Polymerisation des
5 Diens nicht verhindert. Das Katalysatorgemisch bewirkt weiterhin, daß die gebildeten Polymerketten weniger zur Assoziatbildung neigen und damit Lösungen mit niedrigerer Viskosität bilden.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Alkylolithium- und
10 Trialkylaluminiumverbindungen enthalten bevorzugt Alkylgruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen. Diese können geradkettig oder verzweigt sein; für die Aluminiumverbindungen werden verzweigte Alkylreste bevorzugt. Besonders bevorzugt werden C₄-Alkylreste.

15 In der nächsten Stufe der Polymerisatherstellung wird das Molekulargewicht durch Koppeln der Polydienanionen mit einem Kopplungsmittel, das mindestens bifunktionell mit den Polymerketten zu reagieren vermag, erhöht. Als Kopplungsmittel werden Polyepoxide oder Alkyl(meth)acrylate eingesetzt. Hierzu wird zunächst durch Zugabe von Trialkylaluminium ein molarer Überschuß von
20 Al gegenüber Li hergestellt. Dadurch wird die katalytische Aktivität so weit herabgesetzt, daß sie zur Polymerisation von vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Styrol, nicht mehr ausreicht. Der Überschuß liegt vorzugsweise im Bereich von 1,2 bis 1,7 mol Al je mol Li. Durch Zusatz von monomerem Vinylaromaten wird dann eine verdünntere Lösung gebildet, deren
25 Viskosität eine weitere Molekülvergrößerung durch Kopplung zuläßt. Das Kopplungsmittel soll mindestens bifunktionell sein, d. h. mindestens zwei mit dem Polymeranion reaktionsfähige Gruppen enthalten. Die (Meth)acrylate, also Acrylate oder Methacrylate, können einmal über die Estergruppen und weiterhin über die Doppelbindungen reagieren. Wie gefunden wurde, ist auch eine dreifache

- 6 -

Kopplungsreaktion an einer (Meth)acrylsäureestergruppe möglich. Beispiele für geeignete Kopplungsmittel sind Ethylenglykoldiglycidylester, 1,4-Butandioldiglycidylester, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylacrylat und 1,4-Butandioldiacrylat. Allgemein werden Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe eingesetzt. Durch das Trialkylaluminium wird zwar die Aktivität so weit erniedrigt, daß eine Polymerisation von Vinylaromaten verhindert, jedoch eine Kopplung mit den genannten aktiveren Kopplungsmitteln noch ermöglicht wird. Die Kopplungsreaktion wird bevorzugt bei erhöhter Temperatur, insbesondere im Bereich von 30-70°C durchgeführt.

Als vinylaromatische Verbindungen werden vorzugsweise niedermolekulare, also einkernige Aromaten eingesetzt, insbesondere Styrol oder substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol oder auch 1,1-Diphenylethylen; unsubstituiertes Styrol wird besonders bevorzugt.

Die bei der anionischen Dienpolymerisation und der anschließenden Kopplung erhaltene Kautschuklösung kann unmittelbar oder nach Verdünnen mit weiterer vinylaromatischer Verbindung zur Herstellung von schlagzähem vinylaromatischem Polymerisat, insbesondere von schlagzähem Polystyrol, eingesetzt werde. Die Polymerisation des Vinylaromaten kann anionisch oder radikalisch erfolgen.

Als radikalische Initiatoren kommen Peroxide, beispielsweise Diacyl-, Dialkyl-, Diarylperoxide, Peroxyester, Peroxydicarbonate, Peroxyketale, Peroxosulfate, Hydroperoxide oder Azoverbindungen in Betracht. Bevorzugt verwendet man Dibenzoylperoxid, 1,1-Di-tert.-butylperoxy-cyclohexan, Dicumylperoxid, Dilaurylperoxid und Azobisisobutyronitril.

- 7 -

Als Hilfsmittel können Molekulargewichtsregler wie zum Beispiel dimeres α -Methylstyrol, Mercaptane wie n-Dodecylmercaptan oder tert.-Dodecylmercaptan, Kettenverzweigungsmittel, Stabilisatoren oder Entformungsmittel zugesetzt werden.

5

Die Polymerisation der Matrix kann durchgehend in Masse oder in Lösung durchgeführt werden. Die Polymerisation erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 50 und 200°C, bevorzugt zwischen 90 und 150°C im Falle der radikalischen Polymerisation, bzw. zwischen 20 und 180°C, bevorzugt zwischen
10 30 und 80°C im Falle der anionischen Polymerisation. Die Reaktionsführung kann isotherm oder auch adiabatisch erfolgen.

Die folgenden Beispiele erläutern bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff, entweder
15 in Schlenktechnik oder in einer Glovebox durchgeführt. Das als Lösemittel eingesetzte Toluol wurde, ebenso wie die Monomeren Butadien und Styrol, zur Reinigung unter Stickstoff über Aluminiumoxid-Perlen geleitet. Das sek.-Butyllithium wurde als kühl gelagerte 1,5 molare Lösung in Cyclohexan/Hexan-Gemisch (Chemetall); das Triisobutylaluminium als handelsübliche 1 molare
20 Lösung in Toluol (Aldrich Chem. Co.) eingesetzt.

Das Polybutadienyl-Lithium wurde in Gegenwart eines Überschusses an Triisobutylaluminium und Styrol als Lösemittelkomponente gekoppelt. Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

25

2300 ml (2000 g) Toluol wurden in einem 6 Liter fassenden Glasreaktor mit Rückflußkühler vorgelegt und mit 0,3 ml Diphenylethylen versetzt. Die Lösung

- 8 -

wurde auf 40°C erwärmt und mit sek.-Butyllithium-Lösung bis zum Farbumschlag auf gelb/orange titriert. Die Lösung wurde dann auf 6°C Außentemperatur erwärmt und mit 11,5 ml (17,2 mmol) sek.-Butyllithium-Lösung initiiert. Dann wurden 857 g (15,9 mol; ca. 1320 ml) Butadien unter
5 entsprechendem Überdruck innerhalb von 40 Minuten zulaufen gelassen, wobei die Temperatur auf maximal 68°C anstieg. 2 Stunden 20 Minuten nach Ende des Butadienzulaufs wurden 10 ml (Probe 1) abgenommen und zum Abbruch der Reaktion mit 1 Tropfen Ethanol versetzt. Anschließend wurden der Mischung 29,2 ml (29,2 mmol) Triisobutylaluminiumlösung zugesetzt. Danach wurden 3150
10 ml Styrol zulaufen gelassen und 30 Minuten gerührt. Ein Teil der Polymerlösung wurde in einem mit Stickstoff gespülten Zweihalskolben abgefüllt und in die Glovebox eingeschleust. Von der Polymerlösung wurden jeweils 20 g in 50 ml-Ampullen abgefüllt und verschlossen. Die Ampullen wurden aus der Glovebox ausgeschleust und im Wasserbad auf 60°C temperiert. Das Kopplungsmittel 1,4-
15 Butandiol diglycidylether (0,25 mol/mol Li) wurde über Einwegspritzen zugegeben und die Kopplung eine Stunde nach der Zugabe mit 0,2 ml Ethanol abgebrochen (Probe 2).

Probe 1 war nach GPC-Analyse monomodal verteilt mit $M_w = 64900$ g/mol und
20 $M_n = 63400$ g/mol. Probe 2 wies einen weiteren Peak mit einem Flächenanteil von 36% auf, der einem Kopplungsprodukt mit einem Molekulargewicht von 132.220 g/mol entsprach. Für die Probe insgesamt betrugen $M_w = 88900$ g/mol und $M_n = 77090$.

25 In der folgenden Tabelle 1 sind für die Beispiele 1 bis 15 und die Vergleichsbeispiele 1 bis 3 die Daten und Ergebnisse der Kopplung von Polybutadienyl-Anionen bei 60°C in Gegenwart von Triisobutylaluminium und sek.-Butyllithium im Molverhältnis 1,7:1 (Al:Li) in Rollrandflaschen zusammengestellt. Mit D ist das Verhältnis von M_w zu M_n bezeichnet.

- 9 -

In der vorletzten Spalte ist die Anzahl der Peaks im GPC-Diagramm angegeben; die Kopplungsausbeute bedeutet das Verhältnis der Fläche unter einem Peak zur Gesamtfläche in Prozent.

5

10

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Kopplungsmittel	Molverhältnis Kopplm/Li	M _w		D	Anzahl der Peaks	Kopplungsausbeute %
			vor Koppl.	nach Koppl.			
Vergleich 1	ohne	0 / 1	31400		1,04	1	<5
1	n-Butylacrylat	0,25 / 1	31400	52000	1,28	3	47
2	n-Butylacrylat	0,5 / 1	31400	53000	1,30	3	47
3	n-Butylacrylat	1 / 1	31400	60800	1,43	3	51
4	n-Butylacrylat	3 / 1	31400	58000	1,40	3	48
5 *	n-Butylacrylat	0,5 / 1	31400	36500	1,11	2	16
6 **	n-Butylacrylat	2 x 0,5 / 1	31400	52200	1,30	3	46
7 ***	n-Butylacrylat	0,5 / 1	31400	46300	1,20	3	43
8	1,4-Butandiolidiglycidylether	0,25 / 1	31400	49000	1,16	2	58
9	1,4-Butandiolidiglycidylether	0,5 / 1	31400	43900	1,16	2	38
10	1,4-Butandiolidiglycidylether	1 / 1	31400	41200	1,17	3	24
11	Methylmethacrylat	0,25 / 1	31400	41600	1,15	2	32
12	Methylmethacrylat	0,5 / 1	31400	41700	1,15	2	32
13	Methylmethacrylat	1 / 1	31400	42500	1,15	2	34
14	Methylmethacrylat	3 / 1	31400	45200	1,17	2	42

* 10 Minuten vor der Zugabe des Kopplungsmittels wurde mehrmals Triisobutylaluminium zugegeben.

** Nach 30 Minuten wurde nochmals Kopplungsmittel zugegeben.

*** Abbruch erfolgte bereits nach 5 Minuten

Fortsetzung Tabelle 1

Beispiel Nr.	Kopplungsmittel	Molverhältnis	M _w		D	Anzahl der Peaks	Kopplungsausbeute	
			vor	nach				%
Vergleich 2	α, α-Dibrom-p-xylol	Kopplm/Li 0,25 / 1	Koppl. 31400	Koppl. 34500	1,10	1		<10
Vergleich 3	α, α-Dibrom-p-xylol	0,5 / 1	31400	40000	1,30	1		<10
Vergleich 4	α, α-Dibrom-p-xylol	1 / 1	31400	41800	1,43	1		<10
Vergleich 5	Adipinsäurediethylester	1 / 4	29800	32300	1,09	2		13
15	1,4-Butandiol diglycidylether	0,5 / 1	32400	48000	1,19	2		48
16	n-Butylacrylat	1 / 1	43100	69900	1,33	3		40

Bei Vergleich 5 und den Beispielen 15 und 16 wurden die Versuche in einem 10-Liter-Kessel durchgeführt.

Das Al/Li-Verhältnis betrug hier 1,7:1.

- 12 -

In der Tabelle 2 sind für die Beispiele 15 bis 24 und das Vergleichsbeispiel 5 die Daten der Kopplung wie in Tabelle 1 angegeben. Hier war aber das Verhältnis Al/Li auf 1,2:1 abgesenkt.

- s In Tabelle 3 sind die Daten für die Beispiele 28 bis 32 und die Vergleichsbeispiele 7 bis 12 angegeben. Hier werden die Ergebnisse von Kopplungen mit Polystyryl-Anionen gezeigt. Das Al/Li-Verhältnis betrug wieder 1,7:1.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Kopplungsmittel	Molverhältnis Kopplm/I.i	M _w		D	Anzahl der Peaks	Kopplungsausbeute %	Bemerkungen
			vor Koppl.	nach Koppl.				
Vergleich 6	ohne	0 / 1	30200		1,06	1	<5	
17	n-Butylacrylat	1 / 1	34300	46700	1,21	3	45	2. Peak 37%, 3. Peak 9%
18	n-Butylacrylat	0,5 / 1	34300	53300	1,25	3	58	2. Peak 41%, 3. Peak 17%
19	n-Butylacrylat	0,25 / 1	34300	56900	1,30	>3	57	2. Peak 35%, Peak 3 + 21%
20	1,4-Butandiol diglycidylether	1 / 1	34300	43700	1,16	2	44	
21	1,4-Butandiol diglycidylether	0,5 / 1	34300	44100	1,15	2	45	
22	1,4-Butandiol diglycidylether	0,25 / 1	34300	43400	1,15	2	42	
23	1,4-Butandiol diglycidylether	0,25 / 1	34300	32300	1,05	2	6	
24	Methylmethacrylat	1 / 1	34300	46600	1,18	3	48	2. Peak 43%, 3. Peak 5%
25	Methylmethacrylat	2 / 1	34300	46100	1,18	3	47	2. Peak 42%, 3. Peak 5%
26	Methylmethacrylat	3 / 1	34300	44100	1,18	3	44	2. Peak 40%, 3. Peak 4%

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Kopplungsmittel	Molverhältnis Kopplm/Li	M _w		D	Anzahl der Peaks	Kopplungsausbeute %	Bemerkungen
Vergleich 7	ohne		vor Koppl.	nach Koppl.	1,07	1	<10	
Vergleich 8	Adipinsäurediethylester	0,25 / 1	2000	2200	1,03	1	<10	
27	n-Butylacrylat	0,5 / 1	2000	3400	1,23	2	51	
28	n-Butylacrylat	3 / 1	2000	5700	1,74	3	60	2. Peak: 21 %, 3. Peak: 39 %
Vergleich 9	ohne		11400		1,03	1	<10	
29	1,4-Butandiol diglycidylether	0,5 / 1	11400	12100	1,05	3	43	2. Peak: 18 %, 3. Peak: 25 %
Vergleich 10	ohne		11200		1,03	1	<10	
30	1,4-Butandiol diacrylat	0,25 / 1	11200	13400	1,12	2	18	2. Peak: 17 %, Peak 3+: 38 %
31	1,4-Butandiol diacrylat	1,5 / 1	11200	43100	1,90	>3	56	
Vergleich 11	1,2-Dibromethan	0,5 / 1	11200	11300	1,03	1	<10	
Vergleich 12	α, α'-Dibrom-p-xylol	0,5 / 1	11200	12600	1,08	1	<10	

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Lösung von hochmolekularen Polymerisaten
5 konjugierter Diene in einem vinylaromatischen Kohlenwasserstoff durch
anionisches Polymerisieren des Diens in Gegenwart eines Alkylolithiums als
Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst das Dien in Lösung in
einem aromatischen Kohlenwasserstoff der frei von ethylenischen
Doppelbindungen ist, bis zu einem Molgewicht M_w unterhalb etwa 10^5
10 polymerisiert, dann ein Trialkylaluminium in molarem Überschuß gegenüber
dem Alkylolithium zusetzt, die erhaltene Lösung mit der vinylaromatischen
Verbindung verdünnt und dann das Polydien mit einem Polyepoxid oder
einem Alkyl(meth)acrylat zu einem hochmolekularen Polymeren koppelt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die erste
Polymerisationsstufe in Gegenwart eines Katalysators durchführt, der neben
Alkylolithium ein Trialkylaluminium in einer molaren Menge enthält, die
kleiner ist als die des Alkylolithiums.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als
aromatischen Kohlenwasserstoff Ethylbenzol oder Toluol einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den
aromatischen Kohlenwasserstoff in solcher Menge zusetzt, daß die Lösung
25 nach der Polymerisation 20 - 40 Gew.-% Dienpolymerisat enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator
eine Alkylolithium- oder Alkylaluminiumverbindung mit 3 bis 6
Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe einsetzt.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die
Alkylaluminiumverbindung verzweigte Alkylgruppen aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyepoxid ein Diepoxid einsetzt.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkyl(meth)acrylat eine Verbindung mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als
10 konjugiertes Dien Butadien oder Isopren einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kopplung des Polydiens bei einer Temperatur im Bereich von 30 - 70°C durchführt.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als vinylaromatische Verbindung Styrol oder ein substituiertes Styrol einsetzt.
12. Verfahren zum Herstellen von schlagzähen Polymerisaten vinylaromatischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine nach dem Verfahren
20 eines der Ansprüche 1 bis 10 erhaltene Lösung, gegebenenfalls nach Zusetzen von weiteren Mengen vinylaromatischer Verbindung, in an sich bekannter Weise polymerisiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F36/04 C08F279/02 C08C19/44 C08F4/48 C08F4/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 07766 A (GAUSEPOHL HERMANN ; BASF AG (DE); LAETSCH STEFAN (DE); FISCHER WOLF) 26 February 1998 (1998-02-26) page 5, line 45; claims page 7, line 10 - line 14	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2000

Date of mailing of the international search report

28/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Humbeeck, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. onal Application No

PCT/EP 00/07451

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9807766 A	26-02-1998	DE 19633273 A	26-02-1998
		DE 19633272 A	26-02-1998
		DE 19721403 A	26-11-1998
		CN 1231679 A	13-10-1999
		WO 9807765 A	26-02-1998
		EP 0918805 A	02-06-1999
		EP 0918806 A	02-06-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07451

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F36/04 C08F279/02 C08C19/44 C08F4/48 C08F4/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 07766 A (GAUSEPOHL HERMANN ; BASF AG (DE); LAETSCH STEFAN (DE); FISCHER WOLF) 26. Februar 1998 (1998-02-26) Seite 5, Zeile 45; Ansprüche Seite 7, Zeile 10 - Zeile 14 -----	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/11/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Humbeeck, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. .nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07451

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9807766 A	26-02-1998	DE 19633273 A	26-02-1998
		DE 19633272 A	26-02-1998
		DE 19721403 A	26-11-1998
		CN 1231679 A	13-10-1999
		WO 9807765 A	26-02-1998
		EP 0918805 A	02-06-1999
		EP 0918806 A	02-06-1999